

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 37554**

(54) Procédé de préparation de carbure de tungstène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 01 G 41/00; C 04 B 35/52; H 01 M 4/88.

(22) Date de dépôt ..... 9 décembre 1975, à 14 h 4 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 11 décembre 1974, n. 531.634 aux noms de Edward Joseph Felten et Paul Stonehart.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 28 du 9-7-1976.

(71) Déposant : UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

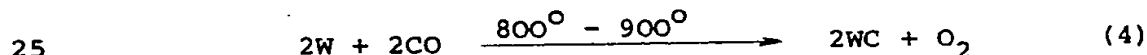
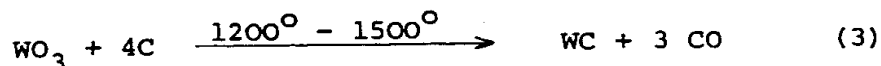
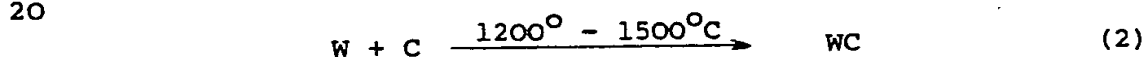
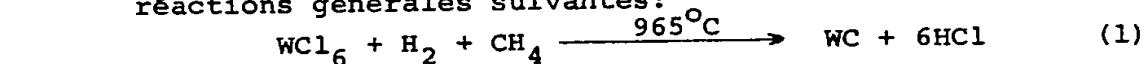
(72) Invention de : Edward Joseph Felten et Paul Stonehart.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet R. Baudin, 10, rue de la Pépinière, 75008 Paris.

La présente invention concerne la préparation de carbure de tungstène spécifiquement de carbure de tungstène ayant une granulométrie très fine et une grande surface active.

Le carbure de tungstène est un matériau très utile grâce à sa dureté très élevée ainsi qu'à sa résistance aux produits chimiques. Le carbure de tungstène est beaucoup utilisé dans des produits abrasifs ainsi que comme matériau de construction dans des environnements très corrosifs. Un exemple concernant l'utilisation de carbure de tungstène dans un environnement très corrosif est l'utilisation de ce matériau comme support dans des piles à combustible comme par exemple décrit dans le brevet des E.U.A. No. 3 645 796 de Böhm du 29 février 1972 intitulé "Electrochemical Cell Containing Electrical Contact and Method of Using". Pour de telles applications ainsi que pour d'autres utilisations il est désirable d'avoir le carbure de tungstène sous forme de fines particules ayant une très grande surface active ( $m^2/g$ ). Dans le passé le carbure de tungstène a été préparé selon les réactions générales suivantes:



Par tous ces procédés du carbure de tungstène ayant une granulométrie relativement élevée et une surface active relativement petite a été obtenue. Les plus petites particules de carbure de tungstène obtenues à ce jour étaient de l'ordre de 0,3 microns et la surface active la plus élevée qui pouvait être obtenue était d'environ  $8 m^2/g$ . Afin de réduire la granulométrie il est ou bien nécessaire de prendre comme matériau de base un matériau particulaire dont la granulométrie correspond à peu près à la granulométrie désirée dans le produit fini et d'éviter d'une manière quelconque un grossissement de ces particules lors de la conversion dans le carbure de tungstène ou bien de broyer le carbure de tungstène obtenu. Pour les réactions sus-mentionnées différents problèmes se posent. Ainsi les matériaux de base nécessaires ne peuvent pas être obtenus sous forme de particules

5 fines ou bien les réactions sont réalisées à des températures  
qui favorisent une agglomération tel qu'un frittage du matériau  
comprenant le tungstène dans des particules plus larges. Par  
ceci on obtient un produit qui doit être broyé afin d'avoir  
la granulométrie désirée. Or un broyage est indésirable dans le  
cas de carbure de tungstène parce que dû à la dureté de ce matériau  
un équipement spécial doit être prévu et le broyage n'est pas  
rapide. De plus le broyage est indésirable si du carbure de  
tungstène très pur est requis parce que des impuretés peuvent  
10 être introduites dans le produit par la réaction avec le milieu  
de broyage.

En accord avec la présente invention il a été découvert  
que l'oxyde de tungstène peut être converti dans le carbure  
de tungstène à des températures en-dessous desquelles une  
15 agglomération ou un frittage du matériau comprenant le tungstène  
est obtenu. En utilisant comme matériau de base de l'oxyde de  
tungstène préparé par un quelconque procédé connu dans la tech-  
nique il est possible d'avoir du carbure de tungstène finement  
divisé ayant des surfaces actives beaucoup plus grandes que  
20 celles du carbure de tungstène connu dans la technique. Il a  
aussi été découvert que le carbure de tungstène produit en  
accord avec la présente invention peut avoir une granulométrie  
plus fine et des surfaces actives plus grandes que l'oxyde  
de tungstène utilisé comme matériau de base. Le carbure de tungstène  
25 ainsi préparé peut aussi être de nouveau converti dans l'oxyde  
de tungstène ayant une granulométrie plus fine et une surface  
active plus grande que le matériau de base. L'oxyde de tungstène  
ainsi obtenu peut être utilisé donc pour diverses applications  
notamment dans les électrodes de piles à combustible tels que  
30 décrit dans le brevet des E.U.A. No. 3 410 731 de Righmire et al  
du 12 novembre 1958 intitulé "Tungsten Oxyde Containing Composite  
Electrode".

Il est un autre objet de la présente invention de  
décrire une réaction à basse température pour la conversion  
35 d'oxyde de tungstène dans du carbure de tungstène.

Il est un autre objet de la présente invention de  
produire du carbure de tungstène ayant une granulométrie très  
fine.

Il est un autre objet de la présente invention de  
40 produire du carbure de tungstène ayant une très grande surface

active.

De plus l'invention concerne la reconversion du carbure de tungstène dans de l'oxyde de tungstène ayant une granulométrie très fine et de très grandes surfaces actives.

5 Bien d'autres objets et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation et en se référant aux dessins dans lesquels

10 La figure 1 est une photomicrographie (52 000X) d'oxyde de tungstène préparé en accord avec l'exemple 1,

la figure 2 est une photomicrographie (31 000X) d'oxyde de tungstène préparé en accord avec l'exemple 2,

la figure 3 est une photomicrographie (200X) d'oxyde de tungstène préparé en accord avec l'exemple 3,

15 la figure 4 est une photomicrographie (66 000X) de carbure de tungstène préparé de l'oxyde de tungstène de la fig. 2 en accord avec la présente invention,

la figure 5 est une photomicrographie (82 000X) de carbure de tungstène préparé de l'oxyde de tungstène de la fig. 1 en accord avec la présente invention,

20 la figure 6 est une photomicrographie (200X) de carbure de tungstène préparé de l'oxyde de tungstène de la fig. 3 en accord avec la présente invention,

25 la figure 7 est une photomicrographie (40 000X) d'oxyde de tungstène produit par l'oxydation de carbure de tungstène en accord avec l'exemple 5.

Il a été trouvé que l'oxyde de tungstène peut être fait réagir avec du monoxyde de carbone à des températures en-dessous desquelles une agglomération ou un frittage de l'oxyde de tungstène ou du carbure de tungstène est obtenue. La réaction peut être réalisée par exemple à 700°C dans des temps de réaction acceptables mais des températures plus faibles ou plus élevées peuvent être utilisées et la réaction peut être réalisée à des pressions autre qu'à la pression normale. La réaction de l'in-  
30 vention peut être résumée comme suit:



Pour la présente invention l'oxyde de tungstène préparé par un quelconque procédé connu dans la technique peut être utilisé, cependant de préférence un oxyde de tungstène ayant une  
40 granulométrie et une surface active approximativement égales à

celles du produit fini est utilisé. Différents procédés permettant d'avoir de l'oxyde de tungstène ayant une granulométrie très fine et une très grande surface active sont connus dans la technique. Ces procédés comprennent:

5 1) séchage sans précipitation par exemple séchage à pulvérisation ou séchage par congélation d'une solution d'un composé de tungstène complexe tel que le tungstate d'ammonium suivi d'une décomposition du produit ainsi obtenu tel que décrit dans Science of Ceramics, Vol. IV, édité par G.H. Stewart,  
10 British Ceramics Society, 1968, page 79;

2) décomposition thermique d'un matériau de base organique amorphe comme par exemple d'un complexe de tungstate d'ammonium et d'acide citrique comme décrit par Marcilly et al, Journal  
15 of the American Ceramic -- Discussions and Notes, Vol. 53, No. 1, pages 56 et 57; ou,

3) décomposition thermique d'un composé de tungstène tel que du tungstate d'ammonium dans l'air.

Le produit ainsi préparé est fait réagir avec du monoxyde de carbone par chauffage à la température désirée et en  
20 faisant passer le monoxyde de carbone à travers ce matériau. La température désirée est maintenue jusqu'à la fin de la réaction. Les exemples suivants montrent qu'à une température plus faible correspond un temps de réaction plus élevé. Ainsi des produits finis satisfaisants ont été obtenus à 600°C, cependant  
25 le temps de réaction était de 64 heures ce qui est excessif en comparaison avec un temps de réaction de 16 heures à 700°C. Naturellement des températures encore plus élevées peuvent être utilisées sous condition que la température à laquelle la  
30 réaction est réalisée est maintenue en-dessous de la température à laquelle une agglomération ou un frittage appréciable des particules est obtenu pendant la réaction. La température de réaction est ainsi maintenue de préférence en-dessous de 900°C. Il a aussi été observée que les particules d'oxyde produites  
35 par les procédés 1 et 2 sont obtenues normalement sous forme de petites plaquettes fragiles d'oxyde de carbure cependant que les particules produites par la décomposition thermique de tungstate d'ammonium ordinaire sont obtenues sous forme de petites billes sphériques. Pendant le traitement au monoxyde de  
40 carbone en accord avec la présente invention les plaquettes ont tendance à se casser de sorte que la granulométrie du carbure

de tungstène obtenue est plus fine que celle de l'oxyde de tungstène de base. Les particules produites par la décomposition thermique de tungstate d'ammonium ordinaire fournissent du carbure de tungstène ayant la même configuration, i.e. petites billes que le matériau de base cependant il semble que ces particules sont considérablement fissurées comme le prouve la très grande surface active ( $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Avec les procédés connus il n'était pas possible de produire du carbure de tungstène ayant une granulométrie en-dessous de  $410 \text{ \AA}$  ou d'avoir des particules ayant des surfaces actives au-dessus de  $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pour la première fois des particules si fines ayant de telles surfaces actives ont été obtenues par le procédé de la présente invention. Le carbure de tungstène ainsi produit peut être reconverti dans l'oxyde par un chauffage dans l'air à des températures faibles sans qu'il y ait un accroissement de la granulométrie ou une réduction de la surface active. Ainsi de l'oxyde de tungstène ayant une granulométrie plus fine et une surface active plus grande que le matériau de base ou que les oxydes de tungstène disponibles dans le commerce peut être préparé.

Exemple 1

6 g de tungstate d'ammonium (équivalent à  $93\% \text{ WO}_3$ ) furent ajoutés à 30 g de monohydrate d'acide citrique et 90 g de sucre dans de l'eau distillée de sorte qu'une solution de 200 à 250 ml fut obtenue. La solution fut filtrée et chauffée sur une plaque chauffante de laboratoire afin d'avoir un résidu sec. Le chauffage fut continué et un produit volumineux ressemblant fortement à un soufflé fut obtenu. La température fut augmentée lentement afin d'éliminer le carbone de façon contrôlée. Le procédé fut complété par un traitement à la chaleur de 16 heures à  $400^\circ\text{C}$  et de 2 heures à  $600^\circ\text{C}$  dans l'air. Le produit fut obtenu sous forme particulaire et les particules avaient diverses configurations comme montré dans la fig. 1. L'oxyde de tungstène avait une granulométrie d'environ  $500 \text{ \AA}$  et une surface active de  $7,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Exemple 2

Une solution aqueuse comprenant approximativement 2 g/100 ml de tungstate d'ammonium par litre fut congelée par une pulvérisation dans de l'azote liquide et séchée à la température du laboratoire et à une pression de  $10^{-6} \text{ atm}$ . Le produit fut ensuite décomposé thermiquement dans l'air à  $600^\circ\text{C}$ . De l'oxyde de tungstène ayant une granulométrie d'approximativement  $1070 \text{ \AA}$



une surface active d'approximativement  $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . fut obtenue. La figure 2 est une photomicrographie des plaquettes fragiles extrêmement minces obtenues par ce procédé.

Exemple 3

3 Du tungstate d'ammonium disponible dans le commerce fut chauffé dans l'air à  $600^\circ\text{C}$  et converti dans de l'oxyde de tungstène ayant une granulométrie d'approximativement  $1900 \text{ \AA}$  et une surface active d'approximativement  $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . La figure 3 est une photomicrographie de ce matériau.

10 Exemple 4

Les produits obtenus en accord avec les exemples 1, 2 et 3 furent chauffés dans un courant de monoxyde de carbone à diverses températures et pendant des temps de réaction variables. Les résultats de ces traitements sont donnés dans le tableau I.

15

Tableau I

Matériau de base $WO_3$	Température (°C)	Temps (heures)	Matériau présent dans le produit	Granulométrie ( $\mu$ )	Surface active ( $m^2/g$ )
Exemple 2	600	16	WC+ $WO_3$	38+10	--
Exemple 2	600	64	WC+trace C	50+10	27
Exemple 2	600	64	WC	50+10	26
Exemple 2	700	16	WC	65+10	-- (Fig.4)
Exemple 1	700	15	WC	55+10	26 (Fig.5)
Exemple 3	700	16	WC	68+10	23 (Fig.6)
Exemple 2	800	16	WC	115+10	--
Microcarbide 77*			WC+trace $W_2C$	410+50	7,9

\*Microcarbide 77 est un produit de Schwayder Chemical Metallurgy Corporation, Detroit, Michigan et représente le carbure de tungstène le plus fin disponible dans le commerce.

Exemple 5

De l'oxyde de tungstène produit par les procédés de séchage par congélation de l'exemple 2 fut converti dans le carbure en chauffant ce matériau dans un courant de monoxyde de carbone pendant 64 heures à 700°C. Du carbure de tungstène ayant une surface active de 26 m<sup>2</sup>/g et une granulométrie de l'ordre de 70 Å fut obtenu. Le carbure de tungstène fut alors oxydé afin d'avoir de l'oxyde de tungstène en chauffant le carbure pendant 18 heures à 400°C dans l'air. L'oxyde de tungstène ainsi obtenu avait une surface active de 17 m<sup>2</sup>/g, ce qui correspond à une surface active 3 fois plus grande que la surface active du matériau de base. La granulométrie était à peu près la même (voir fig. 7). En comparant les figs. 4 et 5 on s'aperçoit que les particules de carbure de tungstène produites selon les exemples 1 et 2 sont plus petites que celles produites d'après le procédé de l'exemple 3. Les particules produites en accord avec l'exemple 3 sont obtenues sous forme de billes relativement uniformes. Contrairement à ceci les particules obtenues d'après les procédés des exemples 1 et 2 ont des configurations très irrégulières. Le carbure de tungstène des exemples 1 et 2 serait utilisé surtout dans des applications telles que les structures de support d'électrodes de piles à combustible tandis que le carbure de tungstène produit en accord avec l'exemple 3 serait plus utile comme produit abrasif ou comme matériau dans la métallurgie des poudres. Une comparaison des matériaux disponibles dans le commerce et des matériaux produits en accord avec la présente invention révèle que les matériaux produits par les procédés de la présente invention ont des granulométries plus fines et des surfaces actives beaucoup plus grandes. Des résultats similaires sont aussi observés par rapport à l'oxyde de tungstène produit en accord avec l'exemple 5 dans lequel les propriétés désirées du carbure sont conservées. Le procédé de l'exemple 5 peut aussi être réalisé en accord avec le carbure de tungstène produit selon d'autres procédés de la présente invention.

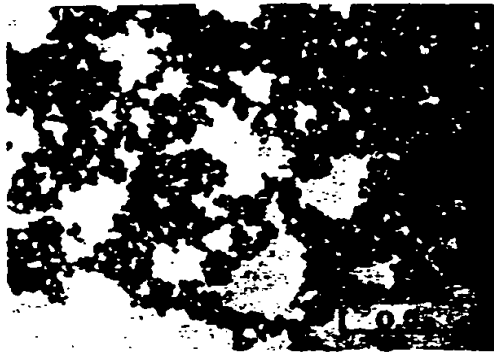
A des temps égaux une réaction à 800°C fournit des particules légèrement plus grosses que les particules obtenues à 700°C. Naturellement on peut admettre que la réaction à 800°C ne nécessite pas 16 heures de sorte que dans un temps de réaction normale il n'y aurait pas un accroissement de la dimension des particules. L'homme versé dans la matière saura

choisir les temps de réaction et températures appropriées afin d'avoir les résultats désirés.

5 Diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs aux procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

# Revendications

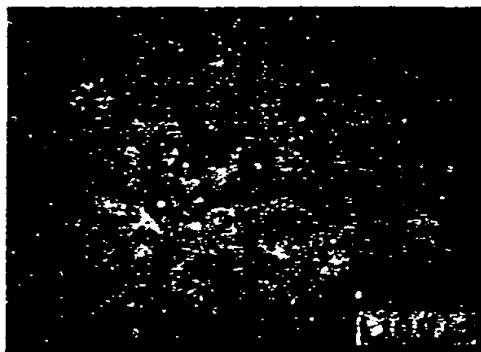
1. Procédé de préparation de carbure de tungstène finement divisé caractérisé par une réaction d'oxyde de tungstène avec du monoxyde de carbone.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé est réalisé en faisant passer du monoxyde de carbone sur de l'oxyde de tungstène particulaire en chauffant le mélange de réaction à une température à laquelle le monoxyde de carbone et l'oxyde de tungstène peuvent réagir afin de produire le carbure de tungstène mais à une température en-dessous d'une température  
10 à laquelle une agglomération substantielle du matériau comprenant le tungstène est obtenue.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la température de réaction est maintenue en-dessous d'environ 900°C.  
15
4. Carbure de tungstène préparé en accord avec l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il a une granulométrie en-dessous d'environ 1100 Å et une surface active au-dessus d'environ 20 m<sup>2</sup>/g.



**FIG.1**



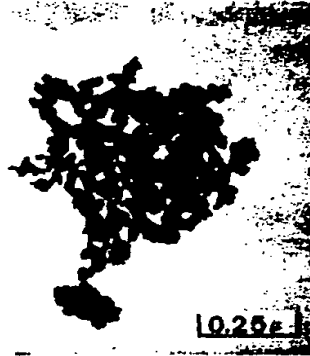
**FIG.2**



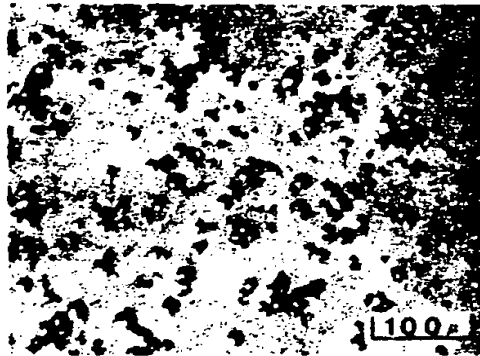
**FIG.3**



**FIG.4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**



**FIG. 7**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**